

NEW PYRIMIDINE DERIVATIVES AND THEIR PRODUCTION

Patent Number: JP7196628
Publication date: 1995-08-01
Inventor(s): TATSU HARUMI; others: 04
Applicant(s):: NIPPON MEKTRON LTD
Requested Patent: JP7196628
Application Number: JP19930352956 19931228
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D239/26 ; C07D239/28 ; C07D239/30 ; C07D239/36 ; C07D239/42
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain new pyrimidine derivatives useful as various fluorine- containing functional compounds or synthetic intermediates for medicines or agricultural chemicals by utilizing a functional group at its 4-position.

CONSTITUTION: This pyrimidine derivative is expressed by formula I (R<1> is a lower alkyl; R<2> and R<3> each is a perfluoro-lower alkyl; X is a halogen, cyano, amino or OH), e.g. 2-methyl-4-fluoro-5-trifluoromethyl-6- pentafluoroxmethylpyrimidine. A compound expressed by formula II in which X is F in the compound expressed by formula I is obtained by reacting a perfluoroolefin expressed by the formula $CF_3CR<3>=CFR<2>$ with an amidine expressed by the formula $R<1>C(NH_2)=NH$ or its salt in the presence of an aqueous solution of an alkali and a phase-transfer catalyst in a solvent of chlorofluorocarbons. Furthermore, the compound expressed by formula II is reacted with an alkali metallic cyanide to provide a compound expressed by formula III. The compound expressed by formula II is reacted with ammonia to afford a compound expressed by form IV.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07196628 A**(43) Date of publication of application: **01 . 08 . 95**

(51) Int. Cl.

C07D239/26
C07D239/28
C07D239/30
C07D239/36
C07D239/42

(21) Application number: **05352956**(22) Date of filing: **28 . 12 . 93**(71) Applicant: **NIPPON MEKTRON LTD**

(72) Inventor: **TATSU HARUMI**
IWA RIICHI
REFU SOROMONOBITSUCHI
GERUMAN
YUURII BIROBITSUCHI ZAIFUMAN
SERUGEI ANATORIIBITSUCHI
POSUTOBUOI

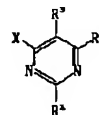
(54) **NEW PYRIMIDINE DERIVATIVES AND THEIR PRODUCTION**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

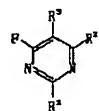
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain new pyrimidine derivatives useful as various fluorine- containing functional compounds or synthetic intermediates for medicines or agricultural chemicals by utilizing a functional group at its 4-position.

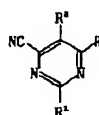
CONSTITUTION: This pyrimidine derivative is expressed by formula I (R^1 is a lower alkyl; R^2 and R^3 each is a perfluoro-lower alkyl; X is a halogen, cyano, amino or OH), e.g. 2-methyl-4-fluoro-5-trifluoromethyl-6-pentafluoroxymethylpyrimidine. A compound expressed by formula II in which X is F in the compound expressed by formula I is obtained by reacting a perfluoroolefin expressed by the formula $CF_3CR^3=CFR^2$ with an amidine expressed by the formula $R^1C(NH_2)=NH$ or its salt in the presence of an aqueous solution of an alkali and a phase-transfer catalyst in a solvent of chlorofluorocarbons. Furthermore, the compound expressed by formula II is reacted with an alkali metallic cyanide to provide a compound expressed by formula III. The compound expressed by formula II is reacted with ammonia to afford a compound expressed by form IV.



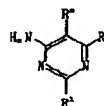
I



II



III



IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196628

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 239/26				
239/28				
239/30				
239/36				
239/42		Z		
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)				

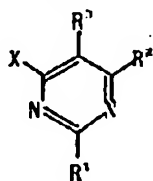
(21) 出願番号	特願平5-352956	(71) 出願人	000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月28日	(72) 発明者	達 春美 茨城県日立市弁天町3-8-4
		(72) 発明者	岩 理一 茨城県北茨城市磯原町磯原1630-182
		(72) 発明者	レフ ソロモノビッチ ゲルマン ロシア連邦共和国 モスクワ市 113093 ウリツァ ポリシャヤ セルプホフスカヤ 31 コルプス 9 クバルディーラ303
		(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 新規ピリミジン誘導体類およびそれらの製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ピリミジン環に2個のパーフルオロ低級アルキル基を有する新規なピリミジン誘導体類およびそれらの製造法を提供する。

【構成】 一般式 [I] で表わされるピリミジン誘導体およびその製造法、ならびに、特に $X=OH$, $R^3=C$ OOH である式 [I] の化合物の製造法。



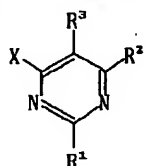
[I]

(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基であり、そしてXはハロゲン原子、シアノ基、アミノ基または水酸基である)

1

【特許請求の範囲】

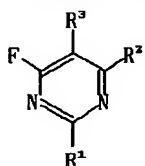
【請求項1】 一般式



[I]

(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基であり、そしてXはハロゲン原子、シアノ基、アミノ基または水酸基である)で表わされる新規ピリミジン誘導体。

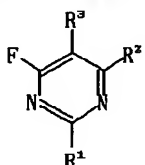
【請求項2】 一般式 $CF_3CR^2=CFR^3$ (ここで、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式 $R^1C(NH_2)=NH$ (ここで、 R^1 は低級アルキル基である)で表わされるアミジンまたはその塩を、アルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下にクロロフルオロカーボン類溶媒中で反応させることを特徴とする、一般式



[II]

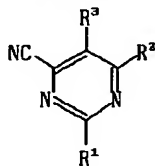
(ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じである)で表わされる4-フルオロピリミジン誘導体の製造法。

【請求項3】 一般式



[II]

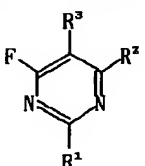
(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされる4-フルオロピリミジン誘導体を、アルカリ金属シアニ化合物と反応させることを特徴とする、一般式



[III]

(ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じである)で表わされる4-シアノピリミジン誘導体の製造法。

【請求項4】 一般式



[II]

(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされる4-フルオロ

2

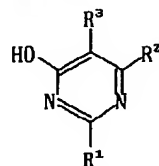
ピリミジン誘導体を、アンモニアと反応させることを特徴とする、一般式



[IV]

(ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じである)で表わされる4-アミノピリミジン誘導体の製造法。

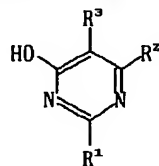
10 【請求項5】 一般式 $CF_3CR^2=CFR^3$ (ここで、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式 $R^1C(NH_2)=NH$ (ここで、 R^1 は低級アルキル基である)で表わされるアミジンまたはその塩を、アルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下にエーテル溶媒中で反応させることを特徴とする、一般式



[V]

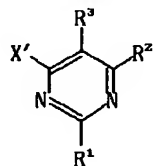
(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされる4-ヒドロキシピリミジン誘導体の製造法。

【請求項6】 一般式



[V]

(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされる4-ヒドロキシピリミジン誘導体を、塩素化剤または臭素化剤と反応させることを特徴とする、一般式



[VI]

40 (ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じであり、 X' は塩素原子または臭素原子である)で表わされる4-クロロまたはプロモピリミジン誘導体の製造法。

【請求項7】 一般式 $CF_3CR^2=CFR^3$ (ここで、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式 $R^1C(NH_2)=NH$ (ここで、 R^1 は低級アルキル基である)で表わされるアミジンを、アルカリ水溶液反応剤の存在下に有機溶媒中で反応させることを特徴とする、一般式



[VII]

50 (ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じである)で表わさ

れるN-[パーフルオロ(2-メチルアルケン-2-イル-3)]アセトアミジンの製造法。

【請求項8】 一般式 $CF_3CR^3=CClCR^2$ (ここで、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式 $R^1C(NH_2)=NH$ (ここで、 R^1 は低級アルキル基である)で表わされるアミジンを、アルカリ水溶液反応剤の存在下にエーテル溶媒中で反応させることを特徴とする、一般式

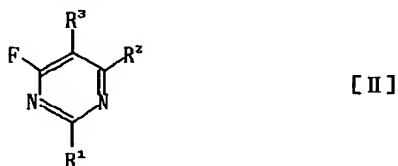


(ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じである)で表わされるN-[パーフルオロ(2-メチルアルケン-2-イル-3)]アセトアミジンの製造法。

【請求項9】 一般式

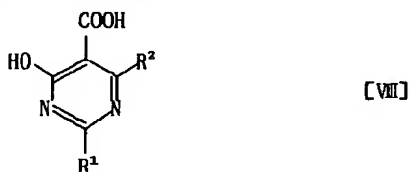


(ここで、 R^1 は低級アルキル基であり、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるN-[パーフルオロ(2-メチルアルケン-2-イル-3)]アセトアミジンを、アルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下にクロロフルオロカーボン類溶媒中で環化反応させることを特徴とする、一般式



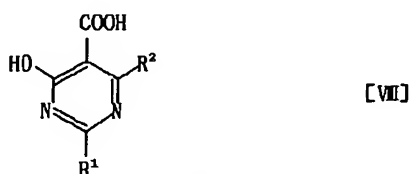
(ここで、 R^1 , R^2 , R^3 は前記定義と同じである)で表わされる4-フルオロピリミジン誘導体の製造法。

【請求項10】 一般式



(ここで、 R^1 , R^2 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされる4-ヒドロキシ-5-カルボキシピリミジン誘導体。

【請求項11】 一般式 $CF_3CR^3=CFR^2$ (ここで、 R^2 , R^3 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式 $R^1C(NH_2)=NH$ (ここで、 R^1 はパーフルオロ低級アルキル基である)で表わされるアミジンまたはその塩を、アルカリ水溶液反応剤の存在下に水溶媒中で反応させることを特徴とする、一般式



(ここで、 R^1 , R^2 は前記定義と同じである)で表わされる4-ヒドロキシ-5-カルボキシピリミジン誘導体の製造

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規ピリミジン誘導体類およびそれらの製造法に関する。更に詳しくは、4-位に各種置換基を有する新規ピリミジン誘導体類およびそれらの製造法に関する。

【0002】

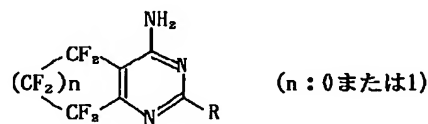
【従来の技術】フッ素化不飽和化合物とアミジンとの反応によるフッ素含有ピリミジン誘導体の製造法は、既に知られている。Khim. Geterotsicl. Comp. 1981年第1680頁には、 $CF_3CCl=C(CN)_2$ に対してアミジン $NH_2CR=NH$

($R: CF_3, CCl_3$)を、脱HCl剤を兼ねて2倍モル量用い、エーテル中で反応させることにより、次の一般式で表わされるフッ素含有ピリミジン誘導体を製造する方法が記載されている。

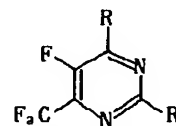


20

【0003】同様に、Khim. Geterotsicl. Comp. 1982年第1407頁には、1-クロロ-2-シアノシクロペンテンまたは1-クロロ-2-シアノシクロヘキセンに上記アミジン化合物を反応させることにより、次の一般式で表わされるフッ素含有ピリミジン誘導体を製造する方法が記載されている。



【0004】また、Chem. Lett. 1988年第819頁には、 $C_6F_5CF=CRPO(OEt)_2$ とアミジン $NH_2CR'=NH \cdot HCl$ ($R, R':$ メチル基、フェニル基)とを化学量論的量で、NaOH, KOH, NaH等のアルカリ触媒の存在下に、テトラヒドロフラン溶媒中で反応させることにより、次の一般式で表わされるフッ素含有ピリミジン誘導体を製造する方法が記載されている。

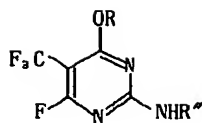
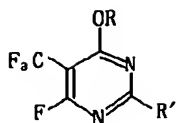


40

【0005】更に、特開昭59-104364号公報および同59-104366号公報には、一般式 $(CF_3)_2C=CFOR$ (R : アルキル基)で表わされるイソブチレン誘導体に、アミジン $NH_2CR'=NH$ (R' : 炭化水素基)またはグアニジン $NH_2C(NHR'')=NH$ (R'' : 水素原子、炭化水素基)を反応させることにより、それぞれ次のような一般式で表わされるフッ素含有ピリミジン誘導体を製造する方法が記載されている。

50

5

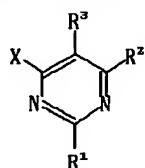


【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ピリミジン環に1個のパーフルオロメチル基しか有しない従来公知のピリミジン誘導体とは異なり、ピリミジン環に2個のパーフルオロ低級アルキル基を有する新規なピリミジン誘導体類およびそれらの製造法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によって、下記一般式で表される新規ピリミジン誘導体を提供される。



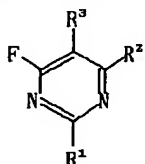
【I】

R¹ : 低級アルキル基

R², R³ : パーフルオロ低級アルキル基

X : ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、水酸基

【0008】かかる新規ピリミジン誘導体であって、Xがフッ素原子である化合物



【II】

は、一般式 $\text{CF}_3\text{CR}^2=\text{CFR}^1$ で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式 $\text{R}^1\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ で表わされるアミジンまたはその塩を、アルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下にクロロフルオロカーボン類溶媒中で反応させることによって製造される。

【0009】R², R³がパーフルオロ低級アルキル基である上記一般式のパーフルオロオレフィンとしては、パーフルオロ(2-メチルペンテン-2)[ヘキサフルオロプロペン2量体]などが用いられ、これと反応するR¹が低級アルキル基である上記一般式のアミジンとしては、アセトアミジン、プロピオアミジンなどが用いられる。

【0010】アルカリ水溶液反応剤としては、NaOH, KOH, LiOH, CsOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Zn(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, BaCO₃, トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、ジメチルアニリン、ジフェニルグアニジンなどのアルカリ性化合物の水溶液が一般に用いられる。この反応は、反応系が不均一系になり易いため、テトラブチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドなどの相間

6

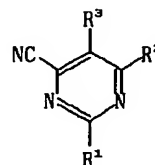
移動触媒を併用すると、なお一層反応が円滑に進行する。

【0011】これらの反応剤および触媒を用いてのピリミジン環形成反応は、クロロフルオロカーボン類溶媒を用い、約-10~60℃の反応温度で行われる。クロロフルオロカーボン類溶媒としては、1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロロエタン、1,2-ジクロロ-パーフルオロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、2-パーフルオロプロチル-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロフラン、トリクロロエタン、パークロロエタンなどが、パーフルオロオレフィンに対して良好な溶解性を示すことから好んで用いられる。

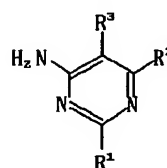
【0012】この反応によって得られた4-フルオロピリミジン誘導体[II]は、求核反応試薬に対して良好な反応性を示す4-位のフッ素基を利用して、対応する4-シアノピリミジン誘導体[III]または4-アミノピリミジン誘導体[IV]に導くことができる。

【0013】

20



【III】



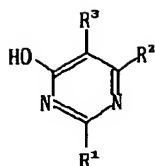
【IV】

【0014】4-シアノピリミジン誘導体は、4-フルオロピリミジン誘導体にNaCN, KCN, KSCN, KOCNなどのアルカリ金属シアン化合物を反応させることによって得られる。この反応は、アセトニトリル、ジクロロエタン-水混合物などの溶媒中で、触媒の不存在下または相間移動触媒の存在下で進行する。また、4-アミノピリミジン誘導体は、4-フルオロピリミジン誘導体にアンモニアガスを反応させることによって得られる。この反応は、4-フルオロピリミジン誘導体をジエチルエーテル、ジオキサン、アセトニトリル、ベンゼンなどの溶液とし、その溶液にアンモニアガスを飽和させるだけで容易に進行する。

40

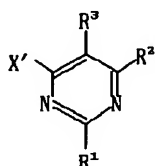
【0015】前記パーフルオロオレフィンとアミジンとの反応の際、反応を同様のアルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下に、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテルの存在下で行うと、次の一般式で表わされる4-ヒドロキシピリミジン誘導体に導くことができる。

50



[V]

【0016】得られた4-ヒドロキシピリミジン誘導体は、これをベンゼン、クロロベンゼンなどの溶媒中で、 PCl_5 、 SOCl_2 などの塩素化剤または PBr_5 などの臭素化剤と反応させることにより、次の一般式で表わされる4-クロロまたはブロモピリミジン誘導体に導くことができる。



[VI]

$\text{X}' : \text{Cl}, \text{Br}$

【0017】更に、前記パーフルオロオレフィンとアミジンとの間の反応条件を選択することにより、次のような反応生成物を得ることができる。

(1) アルカリ水溶液反応剤の存在下および相間移動触媒の不存在下に有機溶媒、好ましくはエーテル溶媒中で反応させると、一般式



で表わされるN-[パーフルオロ(2-メチルアルケン-2-イル-3)]アセトアミジンが得られる。パーフルオロオレフィンとしては、一般式 $\text{CF}_3\text{CR}^3 = \text{CF}(\text{R}^2)$ で表わされるパーフルオロオレフィンばかりではなく、一般式 CF_3CR^3 *

パーフルオロ(2-メチルペンテン-2)

アセトアミジン・塩酸塩

トリフルオロトリクロロエタン

ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド

水

7.3g

1.8g

20ml

0.1g

7ml

の混合物中に、水酸化ナトリウム3.5gを水15ml中に溶解させた水溶液を、 10°C 以下の温度に保ちながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後30分間攪拌を継続した。その後、希塩酸を加えて系を酸性とし、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧蒸留を行った。沸点 $53\sim 55^\circ\text{C}/22\text{mmHg}$ の留分として、2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンが2.7g(収率47%)得られた。

元素分析($\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_9\text{N}_2$)

実測値 C: 31.80%, H: 1.00%, F: 56.98%, N: 9.44%

計算値 C: 32.21%, H: 0.92%, F: 57.38%, N: 9.39%

$n_D^{20} = 1.3625$

$^1\text{H-NMR}(\text{Et}_2\text{O}) : 2.43s$

$^{19}\text{F-NMR}(\text{Et}_2\text{O}) : -23.7q(\text{Fd}), -20.1q(\text{Fa}), 4.2s(\text{Fc}), 3.6q(\text{Fb}), J_{a-d} = J_{a-b} = 22\text{Hz}$

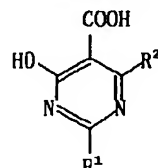
質量スペクトル: 298(M, 93.5), 279(F-F, 47.5), 229

(M-CF₃, 93.5), 179(M-C₂F₅, 63), 159(M-C₂F₅-HF, 26)

* $=\text{CClCR}^2$ で表わされるクロロパーフルオロオレフィンをも同様に用いることができる。

【0018】得られたN-[パーフルオロ(2-メチルアルケン-2-イル-3)]アセトアミジン[VII]は、アルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下にクロロフルオロカーボン類溶媒中で環化反応させ、4-フルオロピリミジン誘導体[II]に導くことができる。

(2) アルカリ水溶液反応剤の存在下および相間移動触媒の不存在下に水溶媒中で反応させると、一般式



[VII]

で表わされる4-ヒドロキシ-5-カルボキシピリミジン誘導体を得ることができる。

【0019】

【発明の効果】本発明によって、4-位にハロゲン原子、シアノ基、アミノ基または水酸基を、また5, 6-位に2個のパーフルオロ低級アルキル基をそれぞれ導入した新規なピリミジン誘導体類が提供される。これらの新規なピリミジン誘導体類は、特にその4-位の官能性基を利用して、各種含フッ素官能性化合物や医、農薬の合成中間体としての利用を図ることができる。

【0020】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0021】実施例1

【0022】実施例2

(1) 2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン2.6gを8mlのアセトニトリルに溶かした溶液中に、 20°C 以下に温度を保ちながら、シアン酸ナトリウム0.5gを攪拌しながら加えた。ガスクロマトグラフィーで、原料物質が認められなくなる迄攪拌を続け(約2時間)、その後反応混合物を水中に注ぎ、エーテル抽出を行った。エーテル層を蒸留し、沸点 $65\sim 67^\circ\text{C}$ の4-シアノ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン1.2g(収率45%)を得た。

元素分析($\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_9\text{N}_3$)

実測値 C: 35.33%, H: 1.01%, F: 49.54%, N: 13.90%

計算値 C: 35.41%, H: 0.98%, F: 49.83%, N: 13.77%

$n_D^{25} = 1.3965$

$^1\text{H-NMR}(\text{Et}_2\text{O}) : 3.2s$

^{19}F -NMR(Et_2O) : -21.9t(Fa), 2.5s(Fc), 33.0q(Fb), Ja
-b=20Hz
質量スペクトル : 305(M, 61), 286(M-F, 20), 236(M-CF₃, 12), 186(M-C₂F₅, 100)

【0023】(2)2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン2.7g、ジクロロメタン8ml、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.15g、シアン酸ナトリウム0.1gおよび水6mlの混合物を、20℃で6日間攪拌して反応させた後、有機層を分け、水洗、無水硫酸ナトリウム乾燥および蒸留して、沸点65~67℃/2Torrの4-シアノ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン粗製物(GLCで原料ピリミジン化合物16%含有を確認)を1.4g得た。

【0024】実施例3

2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロ(2-メチルペンテン-2)
アセトアミジン・塩酸塩
ジエチルエーテル
水

の混合物中に、水酸化ナトリウム3.5gを水15mlに溶解させた水溶液を、20℃以下の温度に保ちながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後2時間攪拌を継続した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて系をアルカリ性とし、有機層を分離して、その層を希塩酸で酸性とした。このとき生成した沈殿をジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エーテルを留去した。残渣を四塩化炭素で再結晶し、融点162~164℃の4-ヒドロキシ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンを2.7g(収率58%)得た。

元素分析($\text{C}_8\text{H}_4\text{OF}_9\text{N}_2$)

実測値 C : 32.32%, H : 1.32%, F : 50.87%, N : 9.55%

計算値 C : 32.43%, H : 1.35%, F : 51.35%, N : 9.46%

^1H -NMR($\text{CF}_3\text{ClCFCl}_2$) : 3.1s(CH_3), 7.7s(OH)

^{19}F -NMR(Et_2O) : -19.0t(Fa), 2.2s(Fc), 32.7q(Fb), Ja
-b=22Hz

質量スペクトル : 296(M, 19.7), 277(M-F, 6.5)

【0026】実施例5

4-ヒドロキシ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロ(2-メチルペンテン-2)
アセトアミジン・塩酸塩
ジエチルエーテル
水

の混合物中に、水酸化カリウム2.0gを水14mlに溶かした水溶液を、0~5℃の温度に保ちながら、攪拌条件下に滴下した。その後、室温迄温度を上げて30分間放置し、有機層を分離、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。未反応原料およびエーテルを留去、減圧蒸留して、沸点60~63℃/2mmHg(融点49~51℃)の留分としてのN-[パーフルオロ(2-メチルペンテン-2-イル-3)]アセトアミジンを5.0g(収率68%)得た。

* フルオロエチルピリミジン3.0gをジエチルエーテル溶液とし、その溶液をアンモニアガスで飽和させる。その後、ジエチルエーテルおよびアンモニアを留去し、残渣を四塩化炭素で再結晶すると、融点98~100℃の4-アミノ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンが2.2g(収率73%)得られた。

元素分析($\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_9\text{N}_3$)

実測値 C : 32.79%, H : 1.71%, F : 51.37%, N : 14.43%

計算値 C : 32.54%, H : 1.69%, F : 51.52%, N : 14.24%

^1H -NMR(CCl_4) : 3.3s(CH_3), 6.5s(H_2N)

^{19}F -NMR(CCl_4) : -21.8t(Fa), 1.7s(Fc), 32.1q(Fb), Ja
-b=22Hz

【0025】実施例4

5.8g

1.5g

20ml

5ml

※タフルオロエチルピリミジン4.7gと、五塩化リン5gをベンゼン15mlに溶かした溶液との混合物を、還流条件下で2時間反応させる。冷却後、反応混合物に水を加え、未反応の五塩化リンを分解し、その有機層を分け、無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧留去した。沸点78~80℃/20mmHgの留分としての4-クロロ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンを、2.8g(収率56%)得た。

元素分析($\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_9\text{ClN}_2$)

実測値 C : 30.63%, H : 1.06%

計算値 C : 30.52%, H : 0.95%

n_D^{20} = 1.3997

^1H -NMR(C_6D_6) : 2.32s

^{19}F -NMR(C_6D_6) : -20.5t(Fa), 2.0s(Fc), 31.2q(Fb), Ja
-b=22Hz

質量スペクトル : 314(M, 52), 295(M-F, 148), 279(M-Cl, 100), 245(M-CF₃, 3.6)

【0027】実施例6

8.4g

2.0g

25ml

7ml

元素分析($\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_{11}\text{N}_2$)

実測値 C : 27.72%, H : 1.61%, F : 61.63%

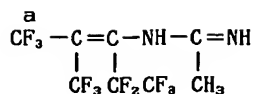
計算値 C : 28.38%, H : 1.48%, F : 61.85%

赤外線吸収スペクトル($\text{CF}_3\text{ClCFCl}_2$) : 1610 cm^{-1} , 1675 cm^{-1}

^{19}F -NMR(Et_2O) : -22.9m(Fa), -18.3q(Fb), 3.5q(Fd), 3.4.6(Fc, ABquartet)

Ja-b=10Hz, Ja-c=22Hz

11



N-[パーフルオロ(2-メチルペンテン-2-イル-3)]アセトアミジン

ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド

1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン

水

の混合物中に、水酸化ナトリウム2.5gを水10mlに溶かした水溶液を、20℃で攪拌条件下に滴下した。滴下終了後30分間攪拌を継続し、有機層を分離、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥して減圧蒸留した。沸点45~47℃/18mmHgの留分として、2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオ

2-クロロ-パーフルオロ(3-メチルブテン-2)

アセトアミジン・塩酸塩

ジエチルエーテル

水

の混合物中に、水酸化ナトリウム1.3gを水10ml中に溶解させた水溶液を、0℃に冷却しながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後1時間20℃に加熱した。有機層を分離し、水洗および無水硫酸マグネシウムでの乾燥を行った後、減圧蒸留した。沸点73~74℃/3mmHg(融点40~43℃)の留分として、N-[パーフルオロ(2-メチルブテン-2-イル-3)]アセトアミジンが3.4g(収率60%)得られた。

元素分析(C₁₀H₈F₈N₂)

実測値 C: 29.70%, H: 1.87%, F: 60.52%

※

N-[パーフルオロ(2-メチルブテン-2-イル-3)]アセトアミジン

1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン

ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド

の混合物中に、水酸化ナトリウム1.4gを水14ml中に溶解させた水溶液を、0℃に冷却しながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後1.5時間攪拌を継続した。有機層を分離し、水洗および無水硫酸マグネシウムでの乾燥を行った後、減圧蒸留した。沸点55~56℃/40mmHgの留分として、2-メチル-4-フルオロ-5,6-ジ(トリフルオロメチル)ピリミジンが0.3g(収率21%)得られた。

元素分析(C₁₀H₈F₈N₂)

実測値 C: 33.53%, H: 1.21%, F: 53.51%

計算値 C: 33.87%, H: 1.21%, F: 53.63%

★

パーフルオロ(2-メチルペンテン-2)

トリフルオロアセトアミジン・塩酸塩

水

の混合物中に、水酸化カリウム20.7gを水60ml中に溶解させた水溶液を、20℃以下の温度に保ちながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後4.5時間攪拌を継続した。その後、水酸化カリウム水溶液を加えて系をアルカリ性とし、有機層を分離した後の水層を希塩酸で酸性とした。得られた沈殿をジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。エーテルを留去すると、融点228~230℃の4-ヒドロキシ-5-カルボキシ-2-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンが4.0g(収

12

質量スペクトル: 338(M, 4.96), 319(M-F, 4.37), 219(M-CF₃, 6.22), 69(CF₃, 25.7), 42(CH₃CNH, 100)

【0028】

4.6g

0.1g

20ml

10ml

* ロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンが2.7g(収率67%)得られた。これは、GLCおよび¹⁹F-NMRの結果から、基準試料と同一であることが確認された。

【0029】実施例7

5.3g

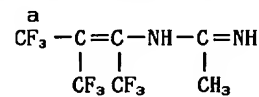
2.0g

10ml

5ml

※計算値 C: 29.17%, H: 1.74%, F: 59.38%

¹⁹F-NMR(Et₂O): -25.15qq(Fa), -21.85q(Fb), -17.0q(Fc), Ja-c=15Hz, Ja-b=9.5Hz, Jb-c=1.5Hz



質量スペクトル: 288(M, 31.77), 269(M-F, 14.74), 219(M-CF₃, 14.97), 69(CF₃, 11.42), 42(CH₃C=NH, 100)

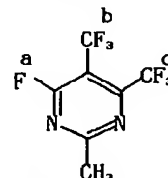
【0030】

1.7g

9ml

0.1g

★¹⁹F-NMR(CCl₄): -27.6q(Fa), -24.1dq(Fb), -15.7q(Fc), Ja-b=22Hz, Jb-c=26Hz



質量スペクトル: 248(M, 100.0), 229(M-F, 35.7), 228(M-HF, 30.57), 179(-CF₃, 56.30)

【0031】実施例8

13.0g

4.6g

10ml

率40%)得られた。

元素分析(C₁₀H₈F₈O₃N₂)

実測値 C: 29.18%, H: 0.67%, N: 8.92%, F: 47.33%

計算値 C: 29.45%, H: 0.61%, N: 8.59%, F: 46.63%

赤外線吸収スペクトル(ピーク>3.0%T):

cm ⁻¹	%T
2920.0	5.88
2854.0	16.88
1744.0	26.31

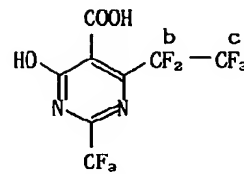
1672.0	23.80
1630.0	57.10
1582.0	57.26
1498.0	47.40
1462.0	45.96
1426.0	47.65
1378.0	53.94
1342.0	45.80
1330.0	41.86
1276.0	51.20
1234.0	21.55
1216.0	32.41
1186.0	12.41
1168.0	27.57
1132.0	52.82
1084.0	50.82
1060.0	37.92

* 982.0	38.53
844.0	63.30
772.0	63.98
748.0	60.92
604.0	69.34
532.0	73.24
508.0	70.36

¹H-NMR[(CD₃)₂CO] : 11.6s(CH, COOH)

¹⁹F-NMR[(CD₃)₂CO] : -6.86s(Fa), 3.95s(Fc), 37.14s(F

10 b)



質量スペクトル : 326(M⁺, 33.48), 307(M⁺-F, 8.02), 282(M⁺-CO₂, 96), 96(CF₃CNH, 23.20), 69(CF₃)

*

【手続補正書】

【提出日】平成6年2月25日

【手続補正1】

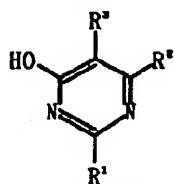
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 一般式CF₃CR²=CFR¹（ここで、R², R³はパーフルオロ低級アルキル基である）で表わされるパーフルオロオレフィンおよび一般式R¹C(NH₂)=NH（ここで、R¹は低級アルキル基である）で表わされるアミジンまたはその塩を、アルカリ水溶液反応剤および相間移動触媒の存在下にエーテル溶媒中で反応させることを特徴とする、一般式



【v】

（ここで、R¹, R², R³は前記定義と同じである）で表わされる4-ヒドロキシピリミジン誘導体の製造法。

【手続補正2】

※

パーフルオロ（2-メチルペンテン-2）	7.3g
アセトアミジン・塩酸塩	1.8g
トリフルオロトリクロロエタン	20ml
ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド	0.1g
水	7ml

の混合物中に、水酸化ナトリウム3.5gを水15ml中に溶解させた水溶液を、10℃以下の温度に保ちなが

※【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】 これらの反応剤および触媒を用いてのピリミジン環形成反応は、クロロフルオロカーボン類溶媒を用い、約-10～60℃の反応温度で行われる。クロロフルオロカーボン類溶媒としては、1, 1, 2-トリフルオロ-1, 2, 2-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロ-パーフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、2-パーフルオロブチル-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロフラン [パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)]、トリクロロエタン、パークロロエタンなどが、パーフルオロオレフィンに対して良好な溶解性を示すことから好んで用いられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】実施例1

ら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後30分間攪拌を継続した。その後、希塩酸を加えて系を酸性とし、有機層を

分離して、無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧蒸留を行った。沸点53～55℃/2.2mmHgの留分として、2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンが2.7g

(収率47%)得られた。

元素分析 ($C_8H_3F_9N_2$)

実測値 C: 31.80%, H: 1.00%, F: 56.98%, N: 9.44%

計算値 C: 32.21%, H: 0.92%, F: 57.38%, N: 9.39%

$n_D^{20}=1.3625$

^1H-NMR (Et_2O): 2.43 s (CH_3)

$^{19}F-NMR$ (Et_2O): -23.7 q (Fd), -20.1 q (Fa), 4.2 s (Fc), 33.6 q (Fb), $J_{a-d}=J_{a-b}=22 Hz$

質量スペクトル: 298 (M^+ , 93.5), 279

(M^+-F , 47.5), 229 (M^+-CF_3 , 9

3.5), 179 ($M^+-C_2F_5$, 63), 159

($M^+-C_2F_5-HF$, 26)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】実施例2

(1) 2-メチル-4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン2.6gを

パーフルオロ(2-メチルペンテン-2)	5.8g
アセトアミジン・塩酸塩	1.5g
ジエチルエーテル	20ml
水	5ml

の混合物中に、水酸化ナトリウム3.5gを水15mlに溶解させた水溶液を、20℃以下の温度に保ちながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後2時間攪拌を続けた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて系をアルカリ性とし、有機層を分離して、その層を希塩酸で酸性とした。このとき生成した沈殿をジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エーテルを留去した。残渣を四塩化炭素で再結晶し、融点162～164℃の4-ヒドロキシ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンを2.7g(収率58%)得た。

元素分析 ($C_8H_4OF_8N_2$)

実測値 C: 32.32%, H: 1.32%, F: 50.87%, N: 9.55%

計算値 C: 32.43%, H: 1.35%, F: 51.35%, N: 9.46%

^1H-NMR ($CF_2ClCFCl_2$): 3.1 s (CH_3), 7.7 s (OH)

$^{19}F-NMR$ (Et_2O): -19.0 t (Fa),

8mlのアセトニトリルに溶かした溶液中に、20℃以下に温度を保ちながら、シアン酸ナトリウム0.5gを攪拌しながら加えた。ガスクロマトグラフィーで、原料物質が認められなくなる迄攪拌を続け(約2時間)、その後反応混合物を水中に注ぎ、エーテル抽出を行った。エーテル層を蒸留し、沸点65～67℃の4-シアノ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン1.2g(収率45%)を得た。

元素分析 ($C_8H_3F_8N_3$)

実測値 C: 35.33%, H: 1.01%, F: 49.54%, N: 13.90%

計算値 C: 35.41%, H: 0.98%, F: 49.83%, N: 13.77%

$n_D^{25}=1.3965$

^1H-NMR (Et_2O): 3.2 s (CH_3)

$^{19}F-NMR$ (Et_2O): -21.9 t (Fa), 2.5 s (Fc), 33.0 q (Fb), $J_{a-b}=20 Hz$

質量スペクトル: 305 (M^+ , 61), 286 (M^+

-F, 20), 236 (M^+-CF_3 , 12), 186

($M^+-C_2F_5$, 100)

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】実施例4

2.2 s (Fc), 32.7 q (Fb), $J_{a-b}=22 Hz$	
質量スペクトル: 296 (M^+ , 19.7), 277	
(M^+-F , 6.5)	
【手続補正6】	
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0026	
【補正方法】変更	
【補正内容】	
【0026】実施例5	

4-ヒドロキシ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジン4.7gと、五

塩化リン5gをベンゼン15mlに溶かした溶液との混合物を、還流条件下で2時間反応させる。冷却後、反応

混合物に水を加え、未反応の五塩化リンを分解し、その

有機層を分け、無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧留去

した。沸点78～80℃/2.0mmHgの留分としての

4-クロロ-2-メチル-5-トリフルオロメチル-6-

ペンタフルオロエチルピリミジンを、2.8(収率5

6%) 得た。

元素分析 ($C_8H_5F_8ClN_2$)

実測値 C: 30.63%, H: 1.06%

計算値 C: 30.52%, H: 0.95%

$n_D^{20} = 1.3997$

^1H-NMR (C_6D_6): 2.32 s (CH_3)

$^{13}F-NMR$ (C_6D_6): -20.5 t (Fa),

2.0 s (Fc), 31.2 q (Fb), $J_{a-b} = 2$

2 Hz

パーフルオロ (2-メチルペンテン-2)

8.4 g

アセトアミジン・塩酸塩

2.0 g

ジエチルエーテル

25 ml

水

7 ml

の混合物中に、水酸化カリウム 2.0 g を水 14 ml に溶かした水溶液を、0~5℃の温度に保ちながら、攪拌条件下に滴下した。その後、室温迄温度を上げて30分間放置し、有機層を分離、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。未反応原料およびエーテルを留去、減圧蒸留して、沸点 60~63℃/2 mmHg (融点 49~51℃) の留分としての N- [パーフルオロ (2-メチルペンテン-2-イル-3)] アセトアミジンを 5.0 g (収率 68%) 得た。

元素分析 ($C_8H_5F_{11}N_2$)

実測値 C: 27.72%, H: 1.61%, F: 61.63%

計算値 C: 28.38%, H: 1.48%, F: 61.85%

赤外線吸収スペクトル ($CF_2C_1CFC_1_2$): 16

$10 cm^{-1}$, $1675 cm^{-1}$

$^{13}F-NMR$ (Et_2O): -22.9 m (Fa),

-18.3 q (Fb), 3.5 q (Fd), 34.6

2-クロロパーフルオロ (3-メチルブテン-2)

5.3 g

アセトアミジン・塩酸塩

2.0 g

ジエチルエーテル

10 ml

水

5 ml

の混合物中に、水酸化ナトリウム 1.3 g を水 10 ml 中に溶解させた水溶液を、0℃冷却しながら攪拌条件下に滴下し、滴下終了後1時間20℃に加温した。有機層を分離し、水洗および無水硫酸マグネシウムでの乾燥を行った後、減圧蒸留した。沸点 73~74℃/3 mmHg (融点 40~43℃の留分として、N- [パーフルオロ (2-メチルブテン-2-イル-3)] アセトアミジンが 3.4 g (収率 60%) 得られた。

元素分析 ($C_7H_5F_8N_2$)

実測値 C: 29.70%, H: 1.87%, F: 60.52%

計算値 C: 29.17%, H: 1.74%, F: 59.38%

$^{13}F-NMR$ (Et_2O): -25.15 qq (Fa),

-21.85 q (Fb), -17.0 q (F

質量スペクトル: 314 (M^+ , 52), 295 ($M^+ - F$, 148), 279 ($M^+ - Cl$, 100), 245 ($M^+ - CF_3$, 3.6)

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

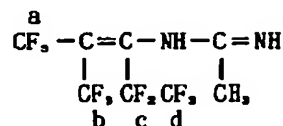
【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】実施例6

(Fc, AB quartet) $J_{a-b} = 10 Hz$, $J_{a-c} = 22 Hz$



質量スペクトル: 338 (M^+ , 4.96), 319 ($M^+ - F$, 4.37), 219 ($M^+ - C_2F_5$, 6.22), 69 (CF_3 , 25.7), 42 (CH_3CNH , 100)

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

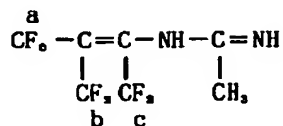
【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】実施例7

c), $J_{a-c} = 15 Hz$, $J_{a-b} = 9.5 Hz$, $J_{b-c} = 1.5 Hz$



質量スペクトル: 288 (M^+ , 31.77), 269 ($M^+ - F$, 14.74), 219 ($M^+ - CF_3$, 14.97), 69 (CF_3 , 11.42), 42 ($CH_3C=NH$, 100)

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】

N- [パーフルオロ (2-メチルペンテン-2-イル-3)] アセトアミジン

1.7 g

1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン 9 ml

ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.1 g

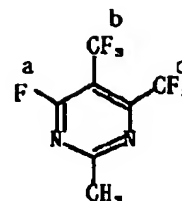
の混合物中に、水酸化ナトリウム1.4 gを水14 ml中に溶解させた水溶液を、0℃に冷却しながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後1.5時間攪拌を継続した。有機層を分離し、水洗および無水硫酸マグネシウムでの乾燥を行った後、減圧蒸留した。沸点55～56℃/40 mmHgの留分として、2-メチル-4-フルオロ-5, 6-ジ (トリフルオロメチル) ピリミジンが0.3 g (収率21%) 得られた。

元素分析 (C₇H₃F₇N₂)

実測値 C: 33.53%, H: 1.21%, F: 53.51%

計算値 C: 33.87%, H: 1.21%, F: 53.63%

¹³F-NMR (CCl₄) : -27.6 q (Fa),
-24.1 d q (Fb), -15.7 q (Fc), J a
-b = 22 Hz, J b-c = 26 Hz



質量スペクトル: 248 (M⁺, 100.0), 229 (M⁺-F, 35.7), 228 (M⁺-HF, 30.57), 179 (M⁺-CF₃, 56.30)

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】実施例8

パーフルオロ (2-メチルペンテン-2) 13.0 g

トリフルオロアセトアミジン・塩酸塩 4.6 g

水 10 ml

の混合物中に、水酸化カリウム20.7 gを水60 ml中に溶解させた水溶液を、20℃以下の温度に保ちながら攪拌条件下で滴下し、滴下終了後4.5時間攪拌を継続した。その後、水酸化カリウム水溶液を加えて系をアルカリ性とし、有機層を分離した後の水層を希塩酸で酸性とした。得られた沈殿をジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。エーテルを留去すると、融点228～230℃の4-ヒドロキシ-5-カルボキシ-2-トリフルオロメチル-6-ペンタフルオロエチルピリミジンが4.0 g (収率40%) 得られた。

元素分析 (C₈H₂F₈O₃N₂)

実測値 C: 29.18%, H: 0.67%, N: 8.92%, F: 47.33%

計算値 C: 29.45%, H: 0.61%, N: 8.59%, F: 46.63%

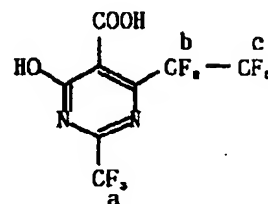
赤外線吸収スペクトル(ピーク>3.0%T):

cm ⁻¹	%T
2920.0	5.88
2854.0	16.88
1744.0	26.31
1672.0	23.80
1630.0	57.10
1582.0	57.26
1498.0	47.40

1462.0	45.96
1426.0	47.65
1378.0	53.94
1342.0	45.80
1330.0	41.86
1276.0	51.20
1234.0	21.55
1216.0	32.41
1186.0	12.41
1168.0	27.57
1132.0	52.82
1084.0	50.82
1060.0	37.82
982.0	38.53
844.0	63.30
772.0	63.88
748.0	60.82
604.0	68.34
532.0	73.24
508.0	70.36

$^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] : 11.6 s (C
H, COOH)

$^{19}\text{F-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] : -6.86 s
(F a), 3.95 s (F c), 37.14 s (F b)



質量スペクトル: 326 (M^+ , 33.48), 307
($\text{M}^+ - \text{F}$, 8.02), 282 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$, 9
6), 96 (CF_3CNH , 23.20), 69 (CF_3)

フロントページの続き

(72)発明者 ユーリー ビロビッチ ザイフマン
ロシア連邦共和国 モスクワ市 117571
26 バシンスキー コミサーリ7 コルプ
ス4 クバルティエーラ61

(72)発明者 セルゲイ アナトリービッチ ポストヴォ
イ
ロシア連邦共和国 プーシュキノ マスク
フスカヤ オーブラスキ 141200 ペルボ
マイスカヤ13 クバルティエーラ21